

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-45667

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/14

33/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-196055
(22) 出願日 平成6年(1994)7月27日

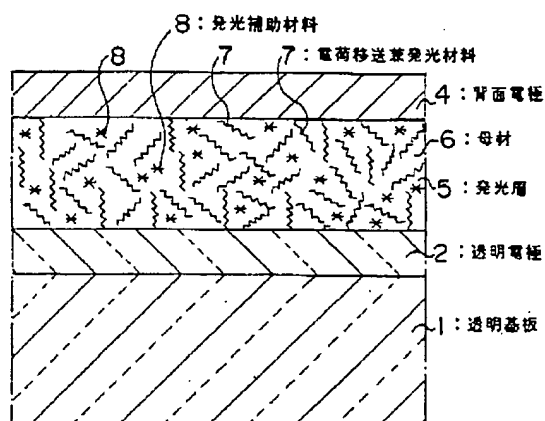
(71) 出願人 000001443
カシオ計算機株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目6番1号
(72) 発明者 金子 紀彦
東京都青梅市今井3丁目10番地6 カシオ
計算機株式会社青梅事業所内
(72) 発明者 逢坂 哲彌
東京都新宿区大久保3丁目4番1号 早稲
田大学理工学部内

(54) 【発明の名称】 電界発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 導電性有機化合物を用いた電界発光素子において、単層としても欠陥の発生率が低く、安定性の高い発光層を形成する。

【構成】 電界発光素子は、基本的に透明基板1と、透明基板1上の透明電極2と、透明電極2上の発光層5と、発光層5上の背面電極4とからなるものである。そして、本発明においては、発光層5を、母材6となる高分子化合物と、該母材6中に含まれる発光材料(導電性高分子化合物)7とからなるものとした。また、上記発光材料7は、重合液中に母材6からなる薄膜を浸漬して、重合液を母材の薄膜中に浸透させた状態で電解重合により生成するものとした。すなわち、母材6中において重合反応を行わせて、母材6中に発光材料7を取り込むものとした。また、母材6には、必要に応じて蛍光色素等の発光補助材料8を含ませるものとした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板と、該透明基板上に形成された透明電極と、該透明電極上に設けられた発光層と、該発光層上に設けられた背面電極とを具備してなり、前記発光層は、高分子化合物からなる母材と、該母材中に含まれる導電性高分子化合物との混合層となっていることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 前記発光層は、前記透明電極上に層状に形成された母材と、該層状の母材中に電気化学的に生成された導電性高分子化合物との混合層となっていることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【請求項3】 前記母材層には、蛍光色素等の発光補助材料が含まれていることを特徴とする請求項1または2記載の電界発光素子。

【請求項4】 前記透明基板と前記背面電極とは、互いに略直交するストライプ状に形成され、マトリックス電極を構成していることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の電界発光素子。

【請求項5】 前記発光層は、少なくとも電子移送層または正孔移送層を有する複数層構造とされ、前記複数層構造の発光層を形成する少なくとも一つの層が、前記母材と、該母材中に含まれる導電性高分子化合物との混合層となっていることを特徴とする電界発光素子。

【請求項6】 少なくとも透明基板と、該透明基板上に設けられた透明電極と、該透明電極上に設けられた発光層と、該発光層上に設けられた背面電極とを具備してなる電界発光素子を製造するための電界発光素子の製造方法であって、

前記透明電極上に発光層を形成するに際し、前記透明電極上に高分子化合物からなる母材層を形成し、次いで、前記母材層を導電性高分子の原料の溶液中に浸漬するとともに前記母材層に前記溶液が浸透した状態で、電気化学的に母材層中に導電性高分子化合物を形成することにより前記母材層を発光層とすることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項7】 前記母材層に、導電性高分子化合物とは別に蛍光色素等の発光補助材料を分散して取り込ませることを特徴とする請求項6記載の電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機薄膜材料を用いた電荷注入型の電界発光素子およびこの電界発光素子を得るための製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、表示装置の発光表示部や面光源等への利用が期待され一部に実施されている電界発光素子として、エレクトロルミネッセンス素子（EL素子）がある。従来、このようなEL素子としては、特に有機薄膜材料（導電性高分子化合物）を用いたものとして例え

ば図6に示す素子断面構造のものが知られている。

【0003】すなわち、ガラス基板等の透明基板1と、該透明基板1上に形成された透明電極2と、さらに、該透明電極2上に形成された有機薄膜材料からなる発光層3と、該発光層3上に形成された背面電極4とからなるものである。また、性能向上を図るために前記発光層3を電荷移送層、電界制御層、実質的発光層（キャリアが再結合して発光する層）等に機能分離し、発光層3を多層にしているものもある。

10 【0004】そして、前記発光層3としては、例えば、ポリNビニルカルバゾール（PVCz）を用いたものが知られている。前記PVCzかなる発光材料単層は、塗布や蒸着等によって形成することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらの素子の発光層は、蒸着、塗布、その他の成膜方法等で作成することが可能であるが、非常に薄く、均質で平滑な膜を形成する必要があることから、特に単層発光層素子では、欠陥の無い発光層を作ることが困難であるという欠点があった。また、前記のような膜性（超薄膜、均質、平滑等）を求められることから、材料、作製条件に大きな制限が加えられるという欠点もあった。

【0006】さらに、発光の効率の向上、発光色のコントロール等の目的の為、別の蛍光色素等の発光補助材料を膜中に取り込む等の手法を用いる場合もあるが、これら発光補助材料（添加物）の濃度および均一性をコントロールすることが困難であり、これらの添加物の性能が十分に生かされないなどの問題がある。加えて、有機発光材料には不安定な材料が多く、酸化や再結晶等の問題で、長い寿命が得られない等の欠点があった。

【0007】本発明は前記のような実情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、単層でも欠陥発生が少なく、複数の発光材料および発光補助材料を容易に混合でき、安定性の高い発光層を持つ電界発光素子およびその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載の電界発光素子は、透明基板と、該透明基板上に形成された透明電極と、該透明電極上に設けられた発光層と、該発光層上に設けられた背面電極とを具備してなり、前記発光層は、高分子化合物からなる母材と、該母材中に含まれる導電性高分子化合物との混合層となっていることを前記課題の解決手段とした。

【0009】本発明の請求項2記載の電界発光素子は、前記発光層が、前記透明電極上に層状に形成された母材と、該層状の母材中に電気化学的に生成された導電性高分子化合物との混合層となっていることを前記課題の解決手段とした。

【0010】本発明の請求項3記載の電界発光素子は、前記母材層に、蛍光色素等の発光補助材料が含まれてい

ることを前記課題の解決手段とした。

【0011】本発明の請求項4記載の電界発光素子は、前記透明基板と前記背面電極とが、互いに略直交するストライプ状に形成され、マトリックス電極を構成していることを前記課題の解決手段とした。

【0012】本発明の請求項5記載の電界発光素子は、前記発光層が、少なくとも電子移送層または正孔移送層を有する複数層構造とされ、前記複数層構造の発光層を形成する少なくとも一つの層が、前記母材と、該母材中に含まれる導電性高分子化合物との混合層となっていることを特徴とする電界発光素子。

【0013】本発明の請求項6記載の電界発光素子の製造方法は、少なくとも透明基板と、該透明基板上に設けられた透明電極と、該透明電極上に設けられた発光層と、該発光層上に設けられた背面電極とを具備してなる電界発光素子を製造するためのものであり、前記透明電極上に発光層を形成するに際し、前記透明電極上に高分子化合物からなる母材層を形成し、次いで、前記母材層を導電性高分子化合物の原料の溶液中に浸漬するとともに前記母材層に前記溶液が浸透した状態で、電気化学的に母材層中に導電性高分子化合物を形成することにより前記母材層を発光層とすることを前記課題の解決手段とした。

【0014】本発明の請求項7記載の電界発光素子の製造方法は、前記母材層に、導電性高分子化合物とは別に蛍光色素等の発光補助材料を分散して取り込ませることを前記課題の解決手段とした。

【0015】以下に、本発明の電界発光素子およびその製造方法を詳しく説明する。図1は、本発明の電界発光素子の一例を示すものであり、本発明の電界発光素子の基本的な素子断面を示したものである。その構造は、透明基板1と、該透明基板1上に形成された透明電極2と、該透明電極2上に形成された発光層5と、該発光層5上に形成された背面電極4とを基本構成とするものである。

【0016】そして、前記透明基板1は、周知のものであり、例えば、ガラスや合成樹脂等（フィルム状の合成樹脂も含む）からなるものである。

【0017】前記透明電極1は、周知のものであり、例えばITO（Indium Tin Oxide）などの金属酸化物からなるものである。前記背面電極4は、周知のものであり、例えば、In、Mg、Al、Ca、Li、Ag等の金属からなるものである。

【0018】そして、本発明に係わる発光層5は、高分子化合物からなる母材6と、該母材6中に分散して含まれる電荷移送兼発光材料7と、必要に応じて別途添加された蛍光色素等の発光補助材料8との混合層として構成されている。前記母材6は、ニトロブタジエンゴム、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール等の高分子化合物、またはそれらを成分として含む複合材料からなるも

のである。また、前記母材6としては、上述のような絶縁性の高分子化合物や、例えばPVCz等の如く電荷移送性を有する材料を用いることもできる。

【0019】ただし、上述のような絶縁性の高分子化合物であれば、安定性に優れ、絶縁耐圧等も高いという長所があり、母材6としては、導電性の高分子化合物ではなく絶縁性の高分子化合物を用いることが好ましい。また、前記母材6は、電荷移送兼発光材料7を含むことにより発光層となるものであり、薄膜化が容易な高分子化合物であることが好ましく、また、母材6は、後述する製造方法により電荷移送兼発光材料7や発光補助材料8を容易に取り込むことができる高分子化合物が好ましい。

【0020】前記母材6中に含まれる前記電荷移送兼発光材料7としては、導電性高分子材料が用いられ、例えば、チオフェン、アルキルチオフェンをはじめとするチオフェン誘導体のポリマー、ベンゼン、フェニレン、フェニレンビニレン、チエニレンビニレン、アリーレンビニレン、ピロール、フラン、セレン、アニリン、フルオレン、カルバゾールおよびその誘導体もしくは前駆体のポリマを用いることができ、また、前記ポリマの一種もしくは複数種を用いることができる。

【0021】すなわち、本発明においては、高分子化合物からなる母材6中に高分子化合物からなる電荷移送兼発光材料7が含まれることになり、従来の単に導電性高分子化合物（電荷移送兼発光材料）からなる（蛍光色素やドーパントを含む場合もある）発光層に比較して、電界発光素子の寿命が安定するとともに、正孔の注入性の向上を図ることができる。

【0022】すなわち、安定性の低い導電性高分子化合物でも、母材6となる高分子化合物に覆われた状態とすることにより安定性を向上することができ、電界発光素子の寿命の延長を図ることができるとともに今まで安定性の問題で使用を断念していた導電性高分子化合物を電界発光素子の発光層5に用いることができる。

【0023】また、高分子化合物からなる母材6中に高分子化合物からなる電荷移送兼発光材料7が含まれる構成とすることにより、電荷移送兼発光材料7自体が、均質で平滑な極めて薄い膜を形成することが困難な物質もしくは、前述のような膜を形成するのに作製条件が極めて限られてしまうような物質であっても、電荷移送兼発光材料7を薄膜化する必要がなく、薄膜化が容易な母材6を薄膜化し、該母材6の薄膜中に電界移送兼発光材料7を取り込ませるようにすれば良いので、発光層5の製造を容易なものとし、欠陥の発生が多い等の理由により薄膜化の段階で使用を断念していた導電性高分子なども電界発光素子に利用することができる。

【0024】前記発光補助材料8としては、クマリン系、ペリレン系、オキサジアゾール系、オキサジン系、

5

ナフタレン系、キノロン系等の有機蛍光色素およびその誘導体、その他のイオン系の色素、ある種のオリゴマ、無機蛍光材料を用いることができる。また、前述の発光補助材料8は、一種もしくは複数種を用いることができる。

【0025】次に、上述の電界発光素子の製造方法について説明する。まず、透明基板1および透明基板1上の透明電極2は周知の方法により製造される。次に、前記透明基板1の透明電極2が形成された側の面に、発光層5を形成することになる。

【0026】そして、発光層5の形成においては、まず、前記母材6からなる薄膜5' (図2に図示)を形成する。前記母材6による薄膜5'の形成方法としては、スピコート、ロールコート、引き上げコード、印刷等の周知の手法を用いることができる。なお、母材6による薄膜5'の形成に当たっては、透明電極2の一端部が母材6の薄膜5'から露出するようにする。また、露出された透明電極2の一端部を以後、電極取り出し部9 (図2に図示)と称する。

【0027】次に、前記母材6の薄膜5'中に前記電荷移送兼発光材料7を生成して取り込む。この際には、例えば、前記図2に示すような構成の電解重合装置10を用いて行う。すなわち、前記母材6の薄膜5'を重合液11に浸漬し、母材6の薄膜5'中に重合液11を浸透させた状態で、電解重合反応等の電気化学的方法により、母材6の薄膜5'中に電荷移送兼発光材料7を生成し、母材6の薄膜5'中に電荷移送兼発光材料7を取り込むようになっている。

【0028】そして、前記電解重合装置10の重合層12には、電荷移送兼発光材料7の元となるモノマ、溶媒、支持電解質とからなる前記重合液11が入れられている。前記モノマは、前記電荷移送兼発光材料7となるポリマの前記原料であり、上述のようにチオフェン、アルキルチオフェンをはじめとするチオフェン誘導体、ベンゼン、フェニレン、フェニレンビニレン、チエニレンビニレン、アリーレンビニレン、ピロール、フラン、セレン、アニリン、フルオレン、カルバゾール等の導電性高分子材料およびその誘導体、前駆体を用いることができ、また、前記モノマの一種もしくは複数種を用いることができる。

【0029】また、前記溶媒としては、前記モノマを溶解可能なものを用いることができ、例えば、水、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロメタン、スルホラン等の単一溶媒もしくは混合溶媒が用いられる。前記支持電解質としては、前記溶媒に可溶なナトリウムパークロレート、テトラブチルアンモニウムパークロレート等の塩、酸、塩基等が用いられる。

【0030】そして、以上のような重合液11中に、透明電極2、および、母材6からなる薄膜5'を形成した

6

透明基板1を浸漬する。なお、この際には、透明電極2の前記電極取り出し部9を重合液11から露出させた状態とし、電極取り出し部9を電源13に接続する。

【0031】さらに、対極14および参照極15を重合液11に浸漬し、それぞれ電源13に接続する。この状態で、透明基板1を重合液11中に所定時間放置することにより、母材6からなる薄膜5'に重合液11が含浸もしくは膨潤する。

【0032】次に、重合液11が母材6からなる薄膜5'中に浸透した状態で、電源13をオンとし、対極14と、作用極15として機能する透明基板1上の透明電極2との間に所定の電圧を印加することにより、透明電極2上、および母材6からなる薄膜5'中に前記モノマを原料とする電解重合物もしくは電解合成物が生成される。

【0033】すなわち、図1に示すように、電解重合物もしくは電解合成物としての電荷移送兼発光材料7が母材6中に形成され、前記母材6からなる薄膜5'が、電荷移送兼発光材料7を含む発光層5となる。なお、図2に示される参照電極15は、対極14の電位を基準として、作用極である透明電極2の電位をモニタし、印加電圧等の制御を行うためのものであり、必ずしも必要とされるものではない。

【0034】また、発光補助材料8の発光層5への添加に関しては、前記電荷移送兼発光材料7と同様な電気化学的手法を用いて、前記電荷移送兼発光材料7の形成と同時にまたは別途(前後に)添加することができる。また、母材6の薄膜5'形成時に、母材6の溶液もしくは熔融液中に発光補助材料8を溶解し、母材6からなる薄膜5'形成と同時に発光補助材料8を母材6からなる薄膜5'に取り込むことができる。

【0035】さらに、母材6からなる薄膜5'に電荷移送兼発光材料7を取り込んだ後もしくは取り込む前に、発光補助材料8の溶液もしくは熔融液を母材6からなる薄膜5'に含浸することにより、薄膜5'中に発光補助材料8を取り込むことができる。なお、前記例においては、透明電極2および背面電極4の形状については、特に触れなかったが、電界発光素子を面光源としては使用する場合には図1に示すように透明電極2および背面電極3の形状は面状で良い。

【0036】また、電界発光素子を、表示装置の発光表示部とする際には、例えば、前記図3に示すように、透明電極2aおよび背面電極4aを互いに直交するストライプ状としたマトリックス電極を用いる必要がある。前記マトリックス電極を有する電界発光素子も、発光層5部分は前記電界発光素子と同様の構成で形成することができ、上述の電界発光素子と同様の製造方法で製造することができる。

【0037】すなわち、透明電極2aを周知の方法によりストライプ状にパターン形成し、その上に上述と同様

に母材6からなる薄膜5'を形成し、該薄膜5'中に上述のように電荷移送兼発光材料7を取り込み、必要に応じて上述のように母材6からなる薄膜5'中に発光補助材料8を取り込んで発光層5を形成し、周知の方法で発光層5上にストライプ状の透明電極2aに直交するストライプ状の背面電極4aを形成することにより、マトリックス電極を有する電界発光素子を形成することができる。

【0038】また、周知のように電界発光素子においては、発光層5を上述のように電荷移送（電子移送および正孔移送）と発光とを兼ねた単層で形成する場合と、図4に示すように発光層5を正孔移送層16と電子移送層17との二層とし、正孔移送層16もしくは電子移送層17のどちらか一方を実質的発光層とするシングルヘテロ構造が知られている。

【0039】また、電界発光素子には、図5に示すように発光層5を前記正孔移送層16と電子移送層17とこれら二つの層に挟まれる両性移送層18との三層とし、前記両性移送層18を実質的発光層とするダブルヘテロ構造が知られている。

【0040】本発明の電界発光素子は、上述のようなシングルヘテロ構造およびダブルヘテロ構造にも応用することができる。

【0041】すなわち、前記複数層構造の発光層を形成する正孔移送層16と電子移送層17と両性移送層18とのどれか一つもしくは複数を前記母材6と該母材6中に含まれる電荷移送材料（導電性高分子化合物）とからなるものとすることができる。

【0042】すなわち、透明電極2を有する透明基板1上に、前記各層を形成するに際し、上述のように母材6となる高分子化合物の薄膜を形成した後に、上述のように母材6を導電性高分子のモノマを含む重合液中に浸漬し、電界重合等の電気化学的手法により、電荷移送材料となる導電性高分子化合物を前記薄膜中に生成して取り込むことにより、一層目（正孔移送層16）を形成することができる。

【0043】また、同様に前記一層目上に母材6からなる薄膜を形成し、該薄膜中に上述のように導電性高分子化合物を生成することにより、二層目（両性移送層18もしくは電子移送層17）を形成することができる。また、三層目（両性移送層18）がある場合には、二層目と同様に三層目を形成することができる。

【0044】また、発光補助材料7を前記正孔移送層16、電子移送層17、両性移送層18のうちの実質的発光層となる部分に添加する際には、上述の方法と同様の方法で行うことができる。なお、前記シングルヘテロ構造においては、電子移送層17もしくは正孔移送層16のどちらか一方の電荷移送材料（導電性高分子化合物）が発光材料を兼ねることになる。また、前記ダブルヘテロ構造においては、両性移送層の電荷移送材料が発光材料

を兼ねることになる。

【0045】以上のように、本発明は、シングルヘテロ構造およびダブルヘテロ構造の電界発光素子に応用することができる。

【0046】

【作用】前記請求項1記載の構成によれば、発光層は、高分子母材中に発光材料となる導電性高分子が取り込まれた形状となり、比較的不安定な導電性高分子を安定した状態で保持することができ、単に、導電性高分子から構成される導電性有機薄膜に比較して安定した状態であり、導電性高分子化合物からなる電界発光素子の寿命を安定させることができる。

【0047】すなわち、発光材料となる導電性高分子化合物が、母材に覆われた状態となっており、保護層としての機能を有する母材が、導電性高分子化合物を水、酸素等の外部環境から保護し、電界発光素子の安定性の向上と寿命の延長を図ることができる。

【0048】また、用いられる導電性高分子が薄膜を形成しづらいもの、特に欠陥の無い薄膜を形成するのが困難な物質であっても、母材となる高分子が薄膜を形成しやすいものならば、前記母材により薄膜を形成した後に、該母材中に導電性高分子を拡散させるようにすることで、電界発光素子の発光層となる薄膜を形成することができる。

【0049】また、導電性高分子化合物を母材中に含ませることとしたので、容易に複数種の導電性高分子化合物を含む発光層を形成することができる。

【0050】また、導電性高分子化合物を保持する母材となる高分子化合物を絶縁性のものとすれば、さらに安定性を向上することができるとともに、絶縁耐圧性も高いという利点がある。

【0051】前記請求項2記載の構成によれば、高分子化合物からなる母材中には、電気化学的に生成された導電性高分子化合物が含まれる構成となっている。すなわち、母材中に電気化学的に導電性高分子を生成することにより前記請求項1記載の構成を作成することができ、請求項1記載の構成と同様の作用を得ることができる。

【0052】また、請求項3記載の構成によれば、母材層には、蛍光色素等の発光補助材料が含まれることにより、導電性有機薄膜に蛍光色素等の発光補助材料を添加した場合と同様に発光効率の向上、発光色のコントロールを行えらるとともに、導電性有機薄膜ではなく、高分子化合物からなる母材中に発光補助材料を含ませることになり、前記発光材料となる導電性高分子化合物中に均一に分散させることが困難な発光補助材料であっても、前記母材を選択する際に、発光補助材料を均一に分散可能な母材を選択することにより、容易に発光効率の向上や発光色のコントロールを行うことができる。

【0053】また、請求項4記載の構成によれば、透明基板と背面電極とをマトリックス電極とすることによ

り、マトリックス電極を有する電界発光素子においても請求項1記載の構成と同様の作用を得ることができる。

【0054】さらに、透明基板をマトリックス電極用にストライプ状とすることにより透明基板上に段差が生じるが、前記母材として薄膜化が容易な高分子化合物を用いれば、段差において欠陥が生じる可能性を低減することができる。

【0055】また、請求項5記載の構成によれば、発光層を複数層に機能分離した電界発光素子においても、発光層を形成する複数層のうちの少なくとも一つを前記母材と前記母材中に含まれる導電性化合物とすることで、前記請求項1記載の構成と同様の作用を得ることができる。

【0056】さらに、請求項6記載の構成によれば、母材層を形成するに際し、母材として薄膜化が容易な高分子化合物を選択し、該母材中に発光材料となる導電性高分子化合物を電気化学的に形成することにより、極めて薄く、均質で、平滑な発光層を形成することができ、薄膜化が困難な導電性高分子化合物でも電界発光素子の発光層として用いることができる。言い換えれば、母材として薄膜の形成が容易な高分子化合物を用いることにより、発光層となる薄膜に欠陥が生じる可能性を低減することができる。

【0057】また、請求項7記載の構成によれば、前記母材層に蛍光色素等の発光補助材料を、前記発光材料となる導電性高分子化合物とは、別に分散して取り込ませる方法としているので、前記導電性高分子化合物の物性とは関係なしに、母材となる高分子の物性と発光補助材料との物性とに最適な方法で、母材中に発光補助材料を分散させることができる。

【0058】すなわち、母材の薄膜化以前に、母材中に発光補助材料を分散させておき、発光補助材料を含む母材の薄膜を形成する方法や、導電性高分子を母材中に取り込んだように薄膜化した母材層に電気化学的に発光補助材料を取り込む方法や、薄膜化した母材層に発光補助材料の溶液もしくは溶解液を含浸させて母材層に発光補助材料を取り込む方法などから、最適な方法を選択して発光補助材料による発光効率の向上や、発光色のコントロールを良好な状態で図ることができる。

【0059】

【実施例】以下に、本発明の実施例をさらに具体的に説明する。まず、透明電極が設けられた透明基板として、シート抵抗 $60\Omega/\square$ のITOから成る透明電極膜が設けられたガラス基板(寸法: $15\text{mm}\times 75\text{mm}$ 、厚さ 0.7mm : ジオマテック社製)を用意した。

【0060】また、前記ガラス基板の透明電極膜をフォトリソグラフィ法により、ストライプ状にパターン形成し、透明電極を図3に示すようなストライプ状の透明電極2aとした。

【0061】次に、ニトロブタジエンゴムを、メチルエ

チルケトン溶媒として溶解し、2wt%ニトロブタジエンゴム溶液を作成し、該ニトロブタジエンゴム溶液を容器中に用意した。

【0062】次に、前記ストライプ状の透明電極を有するガラス基板を、純粋中で15分間、イソプロパノールと水との容量比1:1の混合液中で15分間、アセトン中で15分間順次超音波洗浄した。

【0063】そして、洗浄されたガラス基板を真空デシケータ中で真空乾燥し、乾燥された前記ガラス基板を透明電極の一端部が露出するように、前記ニトロブタジエンゴム溶液中に浸漬し、所定の時間後に $10\text{cm}/\text{min}$ の速度で引き上げて、前記ガラス基板のストライプ状の透明電極および透明電極から露出したガラス基板表面上にニトロブタジエンゴムの膜を形成した。

【0064】一方、これとは別に、モノマとして3-n-ヘキシルチオフェンを $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、支持電解質として過塩素酸ナトリウムを $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ となるようにそれぞれ定量溶解したアセトニトリル溶液 20ml を重合液として用意し、この重合液をガラス容器に用意した。

【0065】そして、このガラス製容器に対極として白金電極を挿入するとともに、参照極として Ag/Ag^+ (アセトニトリル溶媒)参照極を入れ、ガラス性容器を電解重合用セルとした。

【0066】そして、先に用意したニトロブタジエンゴムを成膜した前記ガラス基板を、該ガラス基板の透明電極のニトロブタジエンゴムから露出した部分(電極取り出し部)が液面上に出るように重合液に浸漬し、ニトロブタジエンゴム膜中に充分重合液が浸透するように、10分間この状態を維持した。

【0067】この後に、電極取り出し部、対極、参照極をポテンショスタット/ガルバノスタット(制御電源: 北斗電工社製HA-501G)に接続し、電流密度 $80\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流モードにて前記透明電極を有するガラス基板の透明電極に電圧印加し、450秒間通電し、 $36\text{mC}/\text{cm}^2$ の電気量の電流を流す事により、ニトロブタジエンゴム中にポリ(3-n-ヘキシルチオフェン)を発光材料として形成した。

【0068】次いで、前記状態を維持したまま、前記ガラス基板の透明電極に対し、 Ag/Ag^+ 参照極基準で、 -0.3V の電圧を15分間印加することにより、前記ポリ(3-n-ヘキシルチオフェン)中のアニオンの脱ドーピングを行った。そして、前記ガラス基板を重合液中から取り出して、アセトニトリル中で充分洗浄を行った後、デシケータ中で真空乾燥を行った。

【0069】次いで、前記ガラス基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに重合物を形成した面を下向きに取り付けた。そして、前記ガラス基板の重合物を形成した面上に透明電極と直交するストライプ蒸着物の膜が形成できるように、ステンレス製のメタルマスクを取り

付けた。

【0070】また、これとは別にモリブテン製抵抗加熱ボートに、インジウム(In)を3g入れて、これを真空蒸着装置の基板取り付け位置の300mm下方に取り付けた。

【0071】そして、この状態で真空槽を 2×10^{-5} torrまで減圧し、前記加熱ボートに通電して、インジウムを蒸発させ、ガラス基板のニトロブタジエンゴムおよび(3-n-ヘキシルチオフェン)の混合層上にストライプ状のインジウム膜を形成して、背面電極(対向電極)とした。

【0072】得られた電界発光素子を用い、透明電極を正極、インジウムから成る背面電極を負極として、直流30Vを印加したところ、電流密度 3.5 mA/cm^2 の電流が流れ、600nm付近になだらかなピークを持つスペクトルの発光が認められた。

【0073】すなわち、上述のように形成された電解発光素子による発光が確認された。なお、前記実施例は、本発明の適用例の一つであり、本発明がこの実施例に限定されるものではない。

【0074】

【発明の効果】前記請求項1記載の電界発光素子によれば、発光層は、高分子母材中に発光材料となる導電性高分子が取り込まれた形状となり、比較的不安定な導電性高分子を安定した状態で保持することができるので、導電性高分子化合物からなる電界発光素子の寿命を安定させることができる。

【0075】また、用いられる導電性高分子が欠陥の無い薄膜を形成するのが困難な物質であっても、前記母材により薄膜を形成した後に、該母材中に導電性高分子を分散させるようにすることで、電界発光素子の発光層となる薄膜を形成することができる。

【0076】また、導電性高分子化合物を母材中に含ませることとしたので、容易に複数種の導電性高分子化合物を含む発光層を形成することができる。

【0077】前記請求項2記載の電界発光素子によれば、前記発光材料となる導電性高分子化合物中に均一に分散させることが困難な発光補助材料であっても、前記母材を選択する際に、発光補助材料を均一に分散可能な母材を選択することにより、容易に発光効率の向上や発光色のコントロールを行うことができる。

【0078】また、請求項4記載の電界発光素子によれば、透明基板と背面電極とをマトリックス電極とすることにより、マトリックス電極を有する電界発光素子においても請求項1記載の構成と同様の優れた効果を奏することができる。

【0079】さらに、透明基板をマトリックス電極用にストライプ状とすることにより透明基板上に段差が生じるが、前記母材として薄膜化が容易な高分子化合物を用いれば、段差において欠陥が生じる可能性を低減することができる。

【0080】さらに、請求項5記載の電界発光素子によれば、発光層を複数層に機能分離した電界発光素子においても、発光層を形成する複数層のうちの少なくとも一つを前記母材と前記母材中に含まれる導電性化合物とすることで、前記請求項1記載の構成と同様の優れた効果を奏することができる。

【0081】また、請求項6記載の電界発光素子によれば、母材として薄膜の形成が容易な高分子化合物を用いることにより、薄膜に欠陥が生じる可能性を低減することができる。

【0082】そして、請求項7記載の構成によれば、従来のように発光層となる導電性高分子化合物の薄膜中に発光補助材料を分散する場合に比較して、母材の選択も含めて母材への発光補助材料の分散方法として様々な方法を採用することができるので、発光の高効率化、多色化等の改善を行い易くなるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電界発光素子の一例として基本的な構造を示す斜視断面図である。

【図2】本発明の電界発光素子の製造に用いられる電解重合槽の一例を示す概略図である。

【図3】本発明の電界発光素子をマトリックス電極を有する電界発光素子に応用した例を示す斜視断面図である。

【図4】本発明の電界発光素子をシングルヘテロ構造の電界発光素子に応用した例を示す斜視断面図である。

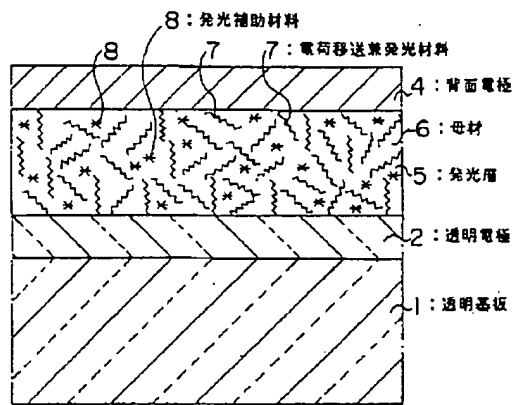
【図5】本発明の電界発光素子をダブルヘテロ構造の電界発光素子に応用した例を示す斜視断面図である。

【図6】従来の電界発光素子を示す斜視断面図である。

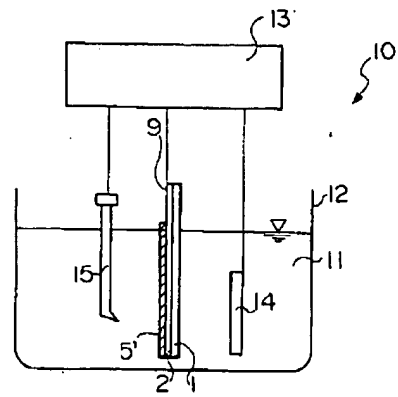
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透明電極
- 2a ストライプ状の透明電極
- 4 背面電極
- 4a ストライプ状の背面電極
- 5 発光層
- 5' 母材からなる薄膜
- 6 母材
- 7 発光材料(導電性高分子)
- 8 発光補助材料
- 11 重合液(発光材料の原料の溶液)

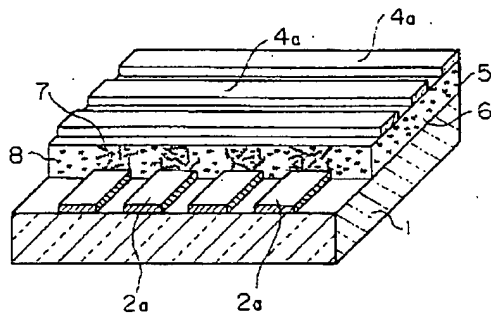
【図1】



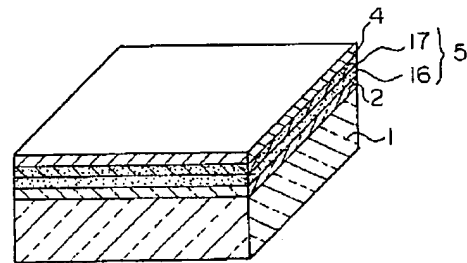
【図2】



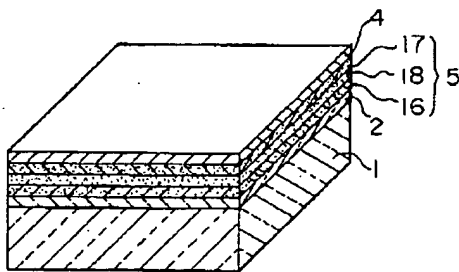
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

